

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.⁶

H01M 2/02

[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801113.1

[43]公开日 1999年11月24日

[11]公开号 CN 1236491A

[22]申请日 98.8.3 [21]申请号 98801113.1
[30]优先权

[32]97.8.5 [33]JP [31]224282/97

[86]国际申请 PCT/JP98/03465 98.8.3

[87]国际公布 WO99/08332 日 99.2.18

[85]进入国家阶段日期 99.4.5

[71]申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

[72]发明人 森胁良夫 岩濑彰

北冈进 松本功

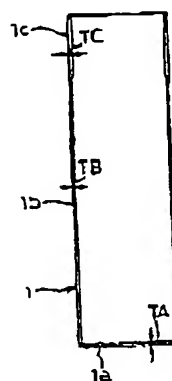
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 沈昭坤

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 电池及其制造方法

[57]摘要

本发明提供一种电池及其制法,该电池将发电的主要成份收容于金属外壳内,该外壳是圆筒形、方形或类似形状的底厚/侧壁厚比为1.5~7.0的有底金属罐,以铁为主体,至少在其内侧表面设有镍层,该镍层表面形成无数垂直于底面的浅沟。又将至少在其一侧表面形成镍层的铁系金属板深冲为有底筒状,将该有底筒状罐的侧部以20%~90%范围内的减薄拉深率连续进行减薄拉深加工,并一边在该镍层上形成无数浅纵沟,制作圆筒形、方形或类似形状的、底厚/侧壁厚比为1.5~7.0的金属电池外壳。



BEST AVAILABLE COPY

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种将发电的主要成份收容于金属外壳(1、10)的电池, 其特征在于, 上述金属外壳(1、10)是圆筒形、方形或者与其类似形状的底厚与侧壁厚之比为1.5~7.0的有底金属壳(4), 该金属外壳(1、10)以铁为主体, 至少在其电池内一侧配设有镍层(8), 且其镍层(8)的表面上形成了无数与底面垂直的浅沟(7).
2. 如权利要求1所述的电池, 其特征在于, 其金属外壳是底厚与侧壁厚之比为2.5~5.0的金属外壳(1、10).
3. 如权利要求1所述的电池, 其特征在于, 镍层(8)厚度小于 $20\mu\text{m}$, 在镍层(8)上形成的无数与底面垂直的浅沟(7), 其深度大于 $0.5\mu\text{m}$ 而且小于该镍层(8)的厚度.
4. 如权利要求1所述的电池, 其特征在于, 金属外壳(1、10)的材料以铁为主体, 是含碳0.1wt%以下的冷轧碳素钢.
5. 如权利要求4所述的电池, 其特征在于, 金属外壳(1、10)的材料是钛(Ti)、铌(Nb)中的至少一种的含量在0.1wt%以下的碳素钢.
6. 如权利要求1所述的电池, 其特征在于, 与表示使用于金属外壳(1、10)的原材料(2)的以铁为主的金属材料的维氏硬度的HV值相比在成形后金属外壳(1、10)的侧壁部(1b、10b)的HV值为其1.5倍以上.
7. 如权利要求1所述的电池, 其特征在于, 对于金属外壳(1、10)的侧壁部(1b、10b)的壁厚来说, 电池封口部周边的侧壁厚度至少比其他部分的侧壁厚度加厚10%以上.
8. 如权利要求7所述的电池, 其特征在于, 金属外壳(1)是外径为 $35\text{mm}\phi$ 以下的圆筒状, 对于金属外壳(1)的侧壁部(1b)的壁厚来说, 电池封口部周边的侧壁厚度比其他部分的侧壁厚度至少加厚30%以上.
9. 如权利要求1所述的电池, 其特征在于, 金属外壳(1、10)的侧壁部(1b、10b)的厚度在0.05~0.15mm的范围内.
10. 一种将发电的主要成份收容于金属外壳(10)的电池, 其特征在于, 上述金属外壳(10)是具有方形、或者与其类似形状的、底厚与侧壁厚之比为1.5~7.0的有底金属壳(4), 该金属外壳(10)以铁为主体, 至少在其电池内一侧的表面配设有镍层(8), 且该镍层(8)的表面上形成无数与底面垂直的浅沟(7), 并且该金属外壳(10)的纵剖面、横剖

0403

面上、至少其电池内一侧表面的角落部分呈曲率半径小于 0.5mm 的弯曲形状的电池。

11. 一种电池制造方法，其特征在于，将至少一个面上形成镍层(8)的铁系金属板深冲成型为有底筒状，在一个工序中以 20 - 90 % 范围内的减薄拉深率对成型为上述有底筒状罐的侧部连续地进行减薄拉深，制作在设于其电池内一侧的镍层(8)上形成无数浅的纵沟(7)的、具有圆筒形、方形或者与其相似形状的、底厚与侧壁厚之比为 1.5~7.0 的金属外壳(1.10)，用其制作电池的电池制造方法。

12. 如权利要求 11 所述的电池制造方法，其特征在于，在减薄拉深率为 50 - 90 % 的范围内进行连续减薄拉深。

说明书

电池以及其制造方法

技术领域

本发明是关于一次电池、二次电池等电池的发明，特别是关于圆筒形和方形电池的金属外壳的改良的发明。

背景技术

近年来，随着可携带机器的更加普及，对小型的一次电池以及二次电池的需要正不断增加。作为一次电池，以锰干电池、碱锰干电池、还有锂电池为主，对应各种用途被广泛使用。另外，作为二次电池，过去多使用将碱水溶液作为电解液使用的碱蓄电池、即镍镉蓄电池，还有以贮氢合金作为负极使用的镍氢蓄电池，而最近，以重量更轻作为特征的有机电解液的锂离子二次电池正急速拍向市场。

又，以可携带机器用小型二次电池为中心电池形状也从以往的代表性的圆筒形、硬币形外，近年开始增加方形，最近更有纸状的薄形电池渐渐登场。

这类电池寻求的性能中，作为最近的重要倾向，是电池的高能量密度化。电池的能量密度有两大表示方法。一个是体积能量密度(wh/l)，它作为电池小型化的指标使用。另一个是重量能量密度(wh/kg)，它作为电池轻量化的指标使用。作为小型化和轻量化的指标的体积能量密度(wh/l)和重量能量密度(wh/kg)大的电池由于适应市场的要求而受到重视，各电池系列中，环绕着改良电池的能量密度的竞争达到白热化。

决定电池能量密度高低的，虽然是以构成发电要件的正极和负极的电池活性物质为中心，但是，此外电解质和隔离层也很重要，现在为了电池高能量密度化对这类物质进行的改良正非常活跃。

另一方面，以往对容纳这些发电要件的电池外壳，即电池的金属外壳的小型化和轻量化常被忽视，而近年来作为重要的问题被重新认识，正在谋求积极加以改善。

如能制作出更薄的电池外壳，在同以往相同形状而变薄的部分里，能够容纳更多的电池活性物质，从而能够提高电池整体的体积能量密度。又，如果电池的外壳能用比重更轻的材料来制造的话，由于与以往同一形状而且轻量化，电池的整体重量可以减少，从而能够提高电池整体的重量能量密度。

已有的电池外壳(金属外壳)的制造方法,以利用压机多次反复深冲制成规定形状的电池外壳的工艺方法(下称“自动连续深冲工艺”)为主流。但是,作为电池外壳能够更加薄型化,使体积能量密度得到提高的电池外壳的值得特别提及的技术,而且还是能够进一步提高生成能力的技术,DI 工作方案引人注目。也就是,在制作传统的电池外壳时,主要采用以深冲加工为主的方法,但采用 DI 工作方案(冲压和减薄拉深),使用冲压和减薄拉深两种方法加工更有效。(见日本专利特公平 7 - 99686 号公报)。

这种 DI 工作方案,如特公平 7 - 99686 号公报等所示,是在利用压机进行深冲的工序制成杯状中间产品之后,用利用减薄拉深机进行的减薄工序,以一个工序从上述杯状中间产品连续制成规定形状的有底圆筒形电池外壳的方法,与自动连续深冲工艺方式相比较,具有因工序数目削减生产能力得以提高,因外壳侧壁厚度减小而减轻重量以及容量得以提高,应力腐蚀减轻的特点,其利用率提高了,而且以往在上述制造方法中,为确保电池外壳的耐压强度和封口部的强度,作为电池外壳的材料,采用较高硬度的镀锌钢板,利用该 DI 方案来谋求金属外壳的薄壁化,使电池的体积能量密度提高了 2 - 5 % 左右。

又,迄今为止实际使用的电池中,整个电池的重量中金属外壳所占有的重量比例,虽然同因电池尺寸、使用的材料、电池外壳的制造方法等的不同而略有偏差,但在圆筒形的镍氢蓄电池和锂离子二次电池中为 10 - 20 重量 % 左右,在方形的镍氢蓄电池和锂离子二次电池中所占有的重量比例为 30 - 40 重量 % 左右,约有圆筒形的二倍大小,特别是关于方形,由于难以确保电池外壳的耐压强度,所以其比例也取得较高。

这些电池的外壳,即电池的金属外壳的小型化,轻量化的倾向对于上述电池的能量密度的提高是有效的,但是在另一方面,电池在充电放电或者放置等实际使用中作为与能量密度同样重要、不能忽视的性能,有质量的可靠性以及安全性,在不能充电的一次性电池中,长期保存时容量的确保、漏液的防止和稳定的放电特性等质量的可靠性是不可欠缺的。在能反复充放电的二次电池中,除了一次性电池所要求的特性之外,循环使用寿命和安全性等性能更加重要。

以往,这种电池的金属外壳,要满足高能量密度化和质量可靠性以及安全性两方面的要求是非常困难的。即,追求电池金属外壳的高能量密度化,往往会造成电池的变形和在异常事态中产生破裂而发生电解液漏液等麻烦。另一方面,如果选择牢固的

金属外壳，则往往会牺牲高能量密度化，找不到兼顾这两者的有效办法。

在制作前面所述的电池外壳的工作方案中，虽然用深冲和减薄拉深的 DI 工作方案是一种较能满足薄壁轻量的电池的高能量密度化和电池的质量可靠性及安全性两方面的好方法，但是对此仍然在寻求着性能的进一步提高和质量可靠性及安全性的改善。

在一次电池、二次电池的市场中，对电池的小型化、轻量化的要求十分强烈，追求使用更加方便。另一方面这类电池的质量可靠性及安全性又是不可欠缺的，以往，为了能够实现小型化、轻量化在电池能量密度的提高的同时兼顾电池的质量可靠性及安全性方面是做得不够的。

又，在制作金属外壳的工作方案中，即使使用用深冲和减薄拉深形成圆筒形电池的 DI 工作方案，如果寻求极端的小型化、轻量化，就会伴随着发生金属外壳受腐蚀和破裂等不良情况，并不十分理想。还有，方形的电池以往是用深冲制作外壳，在电池金属外壳的小型化、轻量化方面也还存在着问题。

本发明目的在于改善上述的缺点，提供谋求使用在一次电池、二次电池上的圆筒形和方形或与此类似形状的金属外壳的小型化和轻量化，提高电池的能量密度，同时能满足电池质量可靠性及安全性的电池。

发明内容

本发明是一种以铁为主要金属外壳材料、至少其电池内侧面上配置有镍层的电池以及该电池的制造方法。更具体地说，是一种将发电的主要成分收容于金属壳中的电池，其特征在于，所述金属外壳是具有圆筒形、方形或与其类似形状的、底厚与侧壁厚之比为 1.5~7.0 的有底金属外壳、该金属外壳以铁为主、至少其电池内侧面配置有镍层，并且在该镍层表面形成无数与底面垂直的浅沟。

又，作为电池的制造方法说明如下：将一种至少在一边的面上形成镍层的铁系金属板深冲成型为有底的筒状，对所述成型为有底的筒状外壳的侧壁以减薄拉深率在一个工序中为 20% ~ 90% 的范围内连续地进行减薄拉深(DI 加工)(其中减薄拉深率(%)定义如下：减薄拉深率(%) = (原厚度 - 减薄拉深后的厚度) × 100 / 原厚度)，一边制作出在其镍层上形成无数的浅的纵沟的圆筒形、方形或与其有类似形状的底厚与侧壁厚之比为 1.5~7.0 的金属外壳，用来制作电池的电池制造方法。

附图概述

图 1 是本发明一实施例里使用的有底圆筒形金属外壳的剖面图。

图 2 是从本发明一实施例里使用的从材料到 DI 金属外壳制作的工序图。

图 3 是用 300 倍和 3000 倍的放大率显示的本发明的金属外壳的电池内一侧的侧壁表面的金属组织的扫描型电子显微镜照片。

图 4 是用 200 倍和 10000 倍的放大率显示的本发明的金属外壳侧壁部剖面的金属组织的扫描型电子显微镜照片。

图 5 是本发明的电池 A 与已有的电池 C 在 20℃ 时的高效率(1cmA、3cmA)放电特性的比较图。

图 6 是在本发明一实施例中使用的方形有底形状的金属外壳的剖面图与其角落部的放大图。

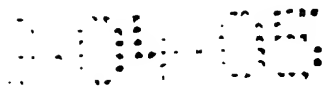
本发明的最佳实施形态

本发明的电池是一种将发电的主要成份收容于金属外壳内的电池，其特征在于所述金属外壳为圆形、方形或与其类似形状的、底厚与侧壁厚之比为 1.5~7.0 的有底金属罐，该金属外壳是以铁为主，至少在其电池壳内面侧配设有镍层，而且在该镍层表面形成无数浅的、与底面成垂直的沟。

这种情况下特别希望电池外壳是底厚与侧壁厚之比为 2.5 - 5.0 的金属外壳。更加理想的是镍层在 20 μ m 以下，镍层上形成的无数与底面垂直的浅沟的深度在 0.5 μ m 以上，但小于该镍层的厚度，以铁为主体的金属材料是含碳 0.1wt% 以下的冷轧用碳素钢，最好是碳素钢中至少含有钛(Ti)、铌(Nb)中的一种，且含量在 0.1% 以下，这在金属外壳加工上效果特别好。

采用这样的金属外壳构成得到的电池和已有的电池相比，具有以下特点。

亦即，是一种以比较廉价且强度优异的以铁为主体的金属材料的、至少电池壳内面侧壁配置有镍层的电池，且在该镍层表面上形成无数与底面成垂直的浅沟，能增加下述特征。(1)由于形成无数与底面垂直的浅沟，产生了能显著减低与容纳于电池内的发电主要成分的接触电阻的效果，(2)由于无数与底面垂直的浅沟是形成于镍层上，因此能够实现以铁为主体的层面不直接与发电的主要成份接触的构造，故无论应用于哪一种电池都有非常好的耐腐蚀性。此外还有，以从(1)、(2)的效果得到的结果为基础，能附加利用以往所没有的 DI 加工时实现高减薄拉深率的新效果，因此能提供具有圆形、



方形、或与其类似形状的电池，提供具有底厚/侧壁厚为 1.5~7.0 的金属外壳。以往在圆筒形电池中也可以看到一部分将底厚与侧壁厚之比做成与此类似数值的电池，但是采用本发明能够使电池质量可靠性以及安全性得到显著提高，底厚与侧壁厚之比也能够选用比以往更高的值。

又，在具有方形或其类似的形状的电池中，不能用以往的 DI 加工得到实现高减薄拉深度的电池，只有利用本发明，才能对具有方形或者与其类似形状的电池也提供底厚/侧壁厚具有 1.5~7.0 的数值的金属外壳。

特别是在权利要求 6 中记载的发明，对金属外壳的加工硬化值作了限定。由于采用本发明的金属外壳，金属外壳成形后的金属外壳的侧壁部的维氏硬度（HV）值，是使用前的以铁为主体的金属材料的维氏硬度值的 1.5 倍以上。

又，在权利要求 7 中记载的发明涉及金属外壳侧壁部的壁厚，其特征在于，电池封口部周边的侧壁厚度比其他部分的侧壁厚至少厚 10 % 以上。这是由于电池在使用的情况下电池内的压力上升，对耐压强度而言，最大的弱点是电池封口部的周围。而由于将耐压差的电池封口部周边的侧壁厚度至少比其他部分的侧壁厚度加厚 10 % 以上，所以能够维持密封强度。金属外壳特别是外径为 35mm ϕ 以下圆筒状金属外壳，关于金属壳侧壁部的壁厚，借助于使电池封口部周边的侧壁度比其他部分的侧壁厚度至少加厚 30 % 以上的办法，能够更进一步加强本发明的效果。

更有记载于权利要求 9 的发明，利用对本发明的运用，进一步将金属外壳侧壁部的厚度减低到以往所没有的 0.05~0.15mm 的范围，实现电池的更高能量密度化。

又，记载于权利要求 10 的发明，是将发电主要成份容纳于金属外壳内的电池，其特征在于，所述金属外壳为方形或与其类似形状的底厚/侧壁厚为 1.5~7.0 的有底金属壳，该金属外壳以铁为主，至少其电池壳内侧表面配置有镍层，且该镍层表面形成无数与底面成垂直的浅沟，在该金属壳的纵剖面、横剖面上的至少电池内的表面一侧的角落部的曲率半径为 0.5mm 以下。借助于此，即使提高电池外壳的底厚/侧壁厚比值、即谋求薄壁化，也能够维持电池内部的耐压强度。

记载在权利要求 11、12 的发明，是将至少在一个面上形成镍层的铁系金属板深冲成有底筒状，对加工成上述有底筒状的金属外壳的侧部进行连续性减薄拉深，使减薄拉深率在 20 % ~ 90 % 范围内，制作在电池壳内侧面的镍层上形成无数纵向浅沟的圆筒形、方形或与其类似形状的、底厚/侧壁厚为 1.5 - 7.0 的金属外壳，用其制作电池的电池的制造方法。而更理想的是使其减薄拉深率达到 50 ~ 90 % 的范围，在一个

工序中连续进行减薄拉深加工, 本发明利用高减薄拉深率, 能制作底厚/侧壁厚为 15 - 7.0 的金属外壳。

下面, 说明本发明的具体实施例。

实施例 1

首先, 以其金属外壳的材料是以铁为主体, 至少其电池壳内侧面配设镍层而构成的电池为例就作为本发明的电池的圆筒形镍氢蓄电池进行说明。

首先就这种电池中使用的金属外壳进行说明。如图 2 显示, 使用的材料是铝镇静钢的 SPCE 牌号的冷轧钢板(含碳量为 0.04wt %)的两面有约 3.5 微米的镀镍层, 对其进行过热处理后的厚度为 0.4mm 的镀镍钢板 2; 将该镀镍钢板先切割成圆形, 利用压力深冲加工制作外径为 21.5mm、高度为 15.5mm 的有底杯 3。该杯 3 的状态与原料相比, 底厚和侧壁厚都看不出有多大变化。

再将该有底金属杯 3 放入 DI 金属模里, 利用连续减薄拉深加工制作出外径 13.8mm 高度为 54.0mm 的 DI 有底金属外壳 4。在这种状态中, 由于金属外壳的侧上部(耳部)并不平整, 因加工多少有些走形, 因此通过切断侧上部的耳部 6 做成外径 13.8mm、高度为 49.0mm 的金属外壳 1。该金属外壳 1 的剖面图如图 1 所示。

图 1 中表示的该有底圆筒形状的金属外壳 1 的底部 1a 的底厚(TA)为 0.4mm、侧壁部 1b 的侧壁厚(TB)为 0.18mm, 减薄拉深率为 55 %。又, 底厚(TA)/侧壁厚(TB) = 2.22。而, 在这里表示的侧壁厚(TB)是在金属外壳 1 的半高度处的侧壁厚, 表示侧壁厚的平均值。

另一方面, 在金属外壳 1 中从作为封口周边部的上部 1c 的开口处向下 5mm 的位置的侧壁厚度(TC, 又把这叫做封口周边侧壁厚度)为提高封口强度的目的制成较中间部的侧壁厚度(TB)约厚 11 % 即厚 0.2mm, 以此制成金属外壳 1。

表示该金属外壳 1 加工前的镀镍钢板的维氏硬度的 HV 值是 108, 金属外壳成型后的侧壁部(1b)的 HV 值是 202, 由于 DI 加工, HV 值提高到 1.87 倍。

本发明是连续进行减薄拉深加工的 DI 罐制作过程中, 在电池壳内表面一侧形成无数垂直于底面的浅沟。在该电池壳内表面一侧形成无数与底面垂直的沟是在 DI 罐制作过程中由金属模拉伤产生的。该拉伤可以通过使氧化铝等比较硬的颗粒在 DI 加工时介入其间而形成。具体地说是采用让氧化铝介入其间的方法, 在镀镍处理过程中将氧化铝颗粒等掺杂进电镀液中进行电镀, 借助于此, 少量存在的氧化铝颗粒很容易形成无数与底面成垂直的浅沟。

图3、图4是表示该状态的扫描型电子显微镜拍摄的照片。图3是将金属外壳电池内一侧表面放大300倍以及将其方框(□)部分再放大为3000倍显示的扫描电子显微镜照片,照片上能够见到的白色的纵向条纹就是无数垂直于底面的浅沟7,图4为金属外壳的侧壁部剖面放大200倍,以及其方框(□)部分再放大10000倍后的扫描电子显微镜照片,如放大10000倍的照片所示,在电池壳内表面一侧,可以看出SPCE牌号的钢板9的镀镍层8上形成无数深度为 $1\mu\text{m}$ 左右的浅沟7。这样,就完成了本发明的电池使用的金属外壳的制作。

下面用如上所述方法制得的金属外壳来制作圆筒密封型的镍氢蓄电池。首先准备好作为发电主要成份的正极、隔离层、负极。正极是将球状的氢氧化镍粉末与氧化锌、氧化钴、氢氧化钴等添加物混合成糊状,充填进海绵状镍导电性多孔体内,经过烘干、加压、切断,成形为规定的尺寸($42\text{mm} \times 75\text{mm} \times 0.72\text{mm}$),以此作为电极。而且,在该正极板上安装镍金属簧片,使其能够与电池的正极端子连接。隔离层使用厚度为 0.12mm 的磺化处理的聚丙烯不织布,负极是在作为贮氢合金的AB5型的 $\text{MmNi}_{3.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ 组成的合金粉末中添加导电剂和粘结剂做成糊状,将其涂在铁上镀镍的打孔金属芯材上,经过烘干、加压、切断,成型为规定尺寸($42\text{mm} \times 101\text{mm} \times 0.44\text{mm}$),以此作为电极。

接着将正极与负极夹着隔离层卷绕成涡卷状,收容到前述金属外壳中。在该情况下形成使负极板的最外围与金属外壳直接接触的结构。然后,作为密封电池的盖部的正极端子采用点焊方法与正极板相连接。将每升溶解40克氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)的比重为1.30的氢氧化钾(KOH)水溶液2.0cc注入电池内作为电解液,利用通常的铆接封口方法对金属外壳和封口盖进行封口做成密封电池。该电池为AA型尺寸的电池,直径 14.5mm 、高度 50.0mm 、电池重量约为26克。电池的容量为 1350mAh ,该电池作为本发明的电池即电池A。

为了与本发明的电池A作一个性能比较,已尝试过评价作为已有电池的例子的电池B-E的制作。电池B-E与本发明电池A都是金属外壳结构,其不同点叙述如下。

首先,电池B是用铝镇静钢未镀镍的冷轧板,且在表面形成无数与底面成垂直的浅沟的电池。电池C是虽有镍层,但不在表面形成无数与底面成垂直的浅沟的构造的电池。电池D是底厚/侧壁厚小于1.5,例如将底厚加工为 0.4 ,侧壁厚加工为 0.35mm 的、底厚/侧壁厚比为1.14的金属外壳。该金属外壳的减薄拉深度是12.5%。

与本发明相比较小，从结果看，金属外壳成形后的侧壁部的 HV 值要较低，为 124，加工后只能提高 1.15 倍。因此，电池 D 的底厚/侧壁厚度的关系不仅不在本发明的范围内，因加工引起的 HV 值的变化也小于 1.5 这一点，以及减薄拉深率小于 2 % 这一点，与本发明不同。

还有，电池 E 是使用含碳量为 0.11wt % 的碳素钢的电池。

关于这些电池 A - E，通过金属外壳的制作、电池的性能评价，得出如下见解。

本发明的电池 A 具有作为镍氢蓄电池应具备的电池性能，充电特性、放电特性、循环使用寿命特性，以及保存特性全部具有优秀的性能，除此以外，还有一种能够寻求作为目的的电池的高能量密度与高可靠性两者统一的电池。有关电池 A 的更详细的特性将在对已有的电池 B - E 的说明中介绍。

电池 B 是用铝镇静钢未镀镍的冷轧板，在表面形成无数与底面成垂直的浅沟的金属壳制成的电池，在金属外壳的制作过程中深冲和减薄拉深未必一定顺利，与本发明相比，较容易发生成型不良的情况。关于实际电池特性，可以知道，充电特性，放电特性、循环使用寿命特性、贮存特性全部都发生问题，并不具有能够实际使用的结构条件，因此可推测出是由于钢板上没有镍层，而引起碱性电解液对金属外壳的腐蚀。

与此相比，电池 C 则是具有镍层，但表面没有形成无数与底面成垂直的浅沟的结构。在这种情况下，在金属外壳的制作过程中并无特别的问题，即使关于实际电池特性，在充电特性、循环使用寿命特性、保存特性方面也发挥出与电池 A 大致相同的优异性能，但与电池 A 相比较，可以看出放电特性、特别是在高效率放电时的放电电压上有差异。图 5 是表示在 20 °C 时的高效率(1CmA、3CmA)放电的特性比较图。从图 5 中可以看到，在中间放电电压以 1CmA 放电时，电池 C 放电电压约为 30mV，比电池 A 放电电压低，在以 3CmA 放电时，其差值更扩大到约 50mV。作为高效率放电，即使是以比较平缓的 1CmA 放电换算成 Wh 将招致容量减低约 2.5%。近年来，镍氢蓄电池是高效率放电特性特别受重视的电池系，因此，用途逐渐向 5CmA、10CmA、20CmA 这样的高效率放电的方向扩展。而高效放电特性不及 1CmA 程度是相当大的问题。

还有，电池 D 是将金属外壳的侧壁厚度加工成 0.35mm 的厚壁，尽管侧壁部的 HV 值比较低，但并未发生电池内耐压强度的问题。但是，侧壁厚度是本实施例的 0.18mm 的约 2 倍左右的 0.35mm 的电池 D，电池内的有效体积约减少 5 %，结果就

产生电池的能量密度降低 5 % 的问题。

下面的电池 E 是一种使用碳含量为 0.11wt% 的碳素钢的金属外壳的电池，这种情况下，深冲以及减薄拉深加工有困难，外壳的加工暂时还难于得到具有本实施例的底厚/侧壁厚为 2.22 等特性的金属外壳。

因此，已有的电池 B - E 存在金属外壳制作的困难和电池特性上的问题，唯有本发明的电池 A，其充电特性、放电特性、循环使用寿命特性、保存特性全部具有优异性能，因此是一种能够以此寻求作为目的的电池的高能量密度与高可靠性两者统一的电池。

(实施例 2)

作为本发明的电池，下面对金属外壳的材料以铁为主体，至少在其电池内的一侧面配置镍层而构成的电池的实施例一方形锂离子二次电池作为一个例子进行说明。

首先对在该电池中使用的金属外壳进行说明。作为原材料采用铝镇静钢的冷轧钢板 SPCE 的两面上镀镍约 3.5 微米，并且经过热处理，其厚度为 0.4mm 的镀镍钢板。首先将该镀镍钢板切割成矩形，利用压机深冲加工制作出有底金属杯。在该杯状态下，与原材料相比底厚，侧壁厚度都不大能看出变化。

再将该有底金属杯导入 DI 金属模，通过连续减薄拉深制作出外部尺寸是，宽度 P 为 22mm、高度为 52mm、厚度 Q 为 8mm 的有底金属杯。在这种状态下，由于有底金属杯的侧上部(耳部)并不平整，由于加工多少有些走形，通过切断侧上部，做成图 6 中表示的高度 H 为 48mm 的金属外壳 10，该金属外壳的底厚(TA)为 0.4mm，侧壁厚(TB)为 0.2mm，减薄拉深率是 50 %。又，底厚/侧壁厚为 2.0，而且，在这里表示的侧壁厚(TB)是金属外壳 10 的中间处的高度上的侧壁厚，表示侧壁厚的平均值。

另一方面，在金属外壳 10 中，从作为封口周边部的上部 10C 的开口部往下 5mm 的位置上的侧壁厚(TC，又把这叫做封口周边侧壁厚)，为达到提高封口强度的目的，制成较中间部的侧壁厚(TB)约厚 25 %，即 0.25mm 厚的金属外壳。

加工成该金属外壳前的镀镍钢板的维氏硬度 (HV) 值是 108，金属外壳成型后的侧壁部 10b 的 HV 值是 186，由于 DI 加工，HV 值提高到 1.72 倍。

本发明在该连续减薄拉深加工的 DI 罐制作过程中其电池内的表面一侧形成无数与底面成垂直的浅沟。在其电池内的表面一侧形成的无数与底面垂直的浅沟是在 DI 罐制作过程中金属模造成的划伤。与前面的实施例 1 相同，利用氧化铝颗粒很容易形成划伤。又，在 DI 罐制作过程中，利用金属模将其电池内一侧的角落部、即底面与

侧面之间存在的角落，侧面与侧面之间存在的角落的曲率半径 R 加工为 0.4mm 。这种状态在图 6 中用纵剖面图和横剖面图表示。

在通常的方形电池中，该 R 值大时对于抗内压强度较为有效，但是为了在有限的体积中有效地保持内压强度并有效地容纳发电主要成份等，具有半径为 0.5mm 以下的 R 形状是很重要的，在本发明中，如图 6 所示将这样角落部的 R 定为成半径 0.4mm ，借助于此，即使使金属外壳薄壁化也能够维持电池内耐压强度。这样就完成了在本发明的电池中使用的金属外壳 10 的制作。

接着使用根据上述方法制作的金属外壳制成方形的锂离子二次电池。首先，准备好作为发电主要成份的正极、隔离层和负极。正极是将由 LiCoO_2 、乙炔黑形成的导电剂、氟树脂粘结剂等混合成糊状，涂在铝箔基片上，经过烘干、加压、切断，成形为规定的尺寸作为电极。并且，在该正极板上安装金属簧片，使其能够与电池的正极端子连接。隔离层采用厚度为 0.027mm 的聚乙烯多微孔膜。负极是在球状石墨中添加丁苯橡胶(SBR)粘结剂和羧甲基纤维素(CMC)粘结剂等做成糊状，涂在铜箔基片上，经过烘干、加压、切断，成形为规定的尺寸作为电极。

接着将隔离层夹在正极和负极之间一起卷绕成涡卷状，收容于先前金属外壳中。然后，用铝簧片将作为密封电池盖部的正极端子与正极板加以连接，并且用镍簧片将外壳的负极端子与负极板加以连接。

电解液，是在将乙烯碳酸酯(EC)、二乙基碳酸酯(DEC)按 1:3 的摩尔比调配的溶液中溶解 1mol/l 浓度的六氟化磷酸锂(LiPF_6)作为电解液，将该电解液注入电池内，利用通常的激光封口方法将金属外壳与封口盖封口做成密封电池。该电池为宽度 22mm 、高度 48mm 、厚度 8mm 的方形，电池约重 18g 。电池的容量有 610mAh 。该电池作为本发明的电池记为电池 F。

为了与本发明 F 进行性能比较，试对作为已有电池的例子的电池 G 的制作进行评价。电池 G 与本发明电池 F 的差异在于金属外壳的结构。

亦即，电池 G 采用固溶锰的铝合金(3003)板，与锂离子二次电池的外壳使用铝合金的电池 G 相同的电池现在作为谋求更加轻量化的电池登场，但为确保在耐压强度上与电池 F 有同等性能，在电池 G 的情况下，有底金属壳的侧壁厚度至少必须在 0.5mm 以上，所以侧壁厚度采用 0.5mm 。该电池的外径尺寸与电池 F 是同样的；在作为发电主要成份的正极、负极、隔离层、电解液等也与电池 F 相同的情况下，其结果是电池重量约 18g ，电池的容量具有 550mAh 。

就这两种电池的特性进行了比较,但找不到其间的差异,在性能方面不管哪一方面的电池都显示出良好的特性。另一方面,比较了电池的能量密度,本发明的电池F,其体积能量密度为260Wh/l 重量密度为122Wh/kg,可知相对于电池G的234Wh/l、110Wh/kg,本发明的电池F的体积能量密度和重量能量密度都较已有的电池G高出11%。

因此,虽然电池外壳材料使用较轻的铝材料,乍一看能够谋求电池的轻量化,但即使像本发明这样的比较重的铁系材料,由于采用高底厚/侧壁厚比进行高减薄深冲率加工,也能够实现电池的更高能量密度化。

以上是本发明的实施例,有关上述实施例中说明不充分的方面,在下面补充说明。在本发明中对以铁作为主体的金属外壳的底厚/侧壁厚比规定为1.5~7.0。为了向小型轻量化方向发展,希望能有更高的比值,但是一旦选择了高比值,就产生了质量的可靠性、安全性方面的担心,根据数次试验结果,在7.0以下的范围内是良好的。又,该值小于1.5时,电池的高能量密度化的效果不充分,已经了解到特别是底厚/侧壁厚在2.5~5.0范围时能更有效地实施本发明。

本发明的特征是在电池用金属外壳的电池内一侧表面的镍层表面上形成无数与底面成垂直的浅沟,但该沟的深度始终小于镍层的厚度,决不能形成比镍层厚度更深的沟。已经知道以往为了使采用DI法加工的电池用金属外壳的电池内一侧表面粗糙化而形成纵向细沟(例如日本特许公报第2615529号),但本发明是仅仅在电池用金属外壳的电池内一侧表面的镍层表面形成无数与底面成垂直的浅沟,以往有时形成纵沟甚至深达铁系材料,而本发明与此不同,仅在镍层形成纵沟,因此具有完全不会诱发金属材料腐蚀等问题的优点。

并且,关于以铁为主体的金属材料的研究结果表明,为了有效实施本发明,铁系的原材料应该是含碳0.1wt%以下的冷轧碳素钢,且最好是至少钛(Ti)、铌(Nb)中的一种的含量在0.1%以下的碳素钢。在碳含量和减薄拉深性能方面,已经确认碳含量越少越能提高加工性能的,而且如果是钛(Ti)和铌(Nb)中的至少一种含量在0.1wt%以下的碳素钢,将提高其加工性。

此外,特别是金属外壳的外径是35mm ϕ 以下的圆筒状时,关于金属壳的侧壁部的壁厚,如果电池封口部周边的侧壁厚度(TC)比其他部分的侧壁厚度(TB)至少加厚30%以上,就能够更加强本发明的效果。对于外径为35mm ϕ 以下的圆筒形或者与此相类似形状的电池,即使金属外壳的侧壁厚度做得相当薄也能较好地保持电池内的耐压

强度。可以说，这些电池如果耐压强度发生问题，就是在电池封口部周边，将电池封口部周边的侧壁厚度做得比其他部分厚，对改善存在耐压强度问题的电池封口部周边的耐压强度是有效的，由于至少加厚 30 % 以上，金属外壳整体有可能谋求薄壁化，同时能够起到确保耐压强度尤其重要的电池封口周边的侧壁有必要的壁厚，提高整体的平衡的作用。

又，随着今后电池的高能量密度化，电池尺寸逐渐向小型化，薄型化方向发展。在这种情况下，希望金属外壳的侧壁部的厚度尽可能地做得薄。在本发明的 DI 加工方法中，有对应这种需求的技术，已有的连续自动深冲工作方法中能够得到作为限极的 0.2mm 以下的 0.05 - 0.15mm 范围的侧壁厚度，借助于此，可以把金属外壳的侧壁厚度减低到前所未有的水平，更能实现电池的高能量密度化。

在前面的实施例中，虽然只用圆筒形的镍氢蓄电池、方形的锂离子二次电池的例子来表述，但本发明还可以适用于其他例如碱性锰干电池等的一次电池和一次锂电池、聚合物锂电池等，是将发电的主要成份收溶于金属外壳中的电池，能在所述金属壳为圆筒形，方形或者与其类似形状的一次电池、二次电池上使用。

工业应用性

采用本发明，由于在电池的金属外壳的内侧面的镍层表面上形成了无数与底面垂直的浅沟，能够显著降低金属外壳与收容于其中的发电主要成份的接触电阻。又，由于形成的那无数垂直于底面的浅沟只是在镍层上形成，因此具有极强的耐腐蚀性。而且，通过对这些技术的运用，能够得到高拉深率的金属外壳，在使电池达到轻量化与薄壁化，其结果是，能够实现电池的高能量密度化，因此，本发明是谋求电池的高能量密度化与高可靠性、安全性共存的有用的发明。

0415

说明书附图

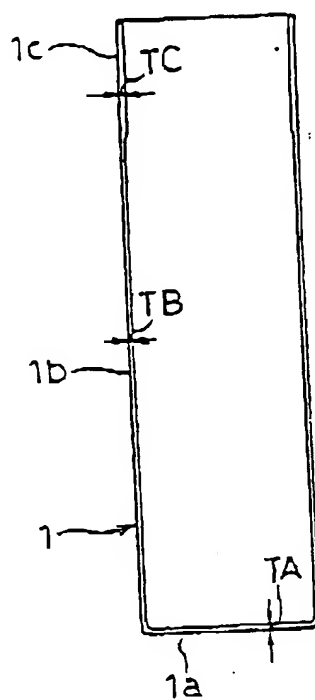


图 1

04 05

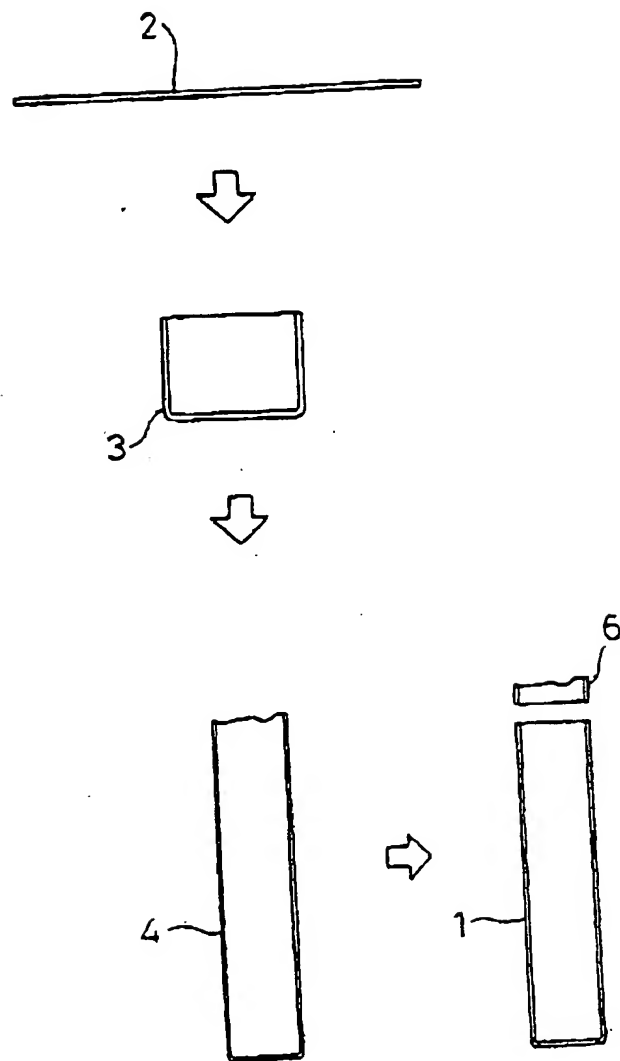
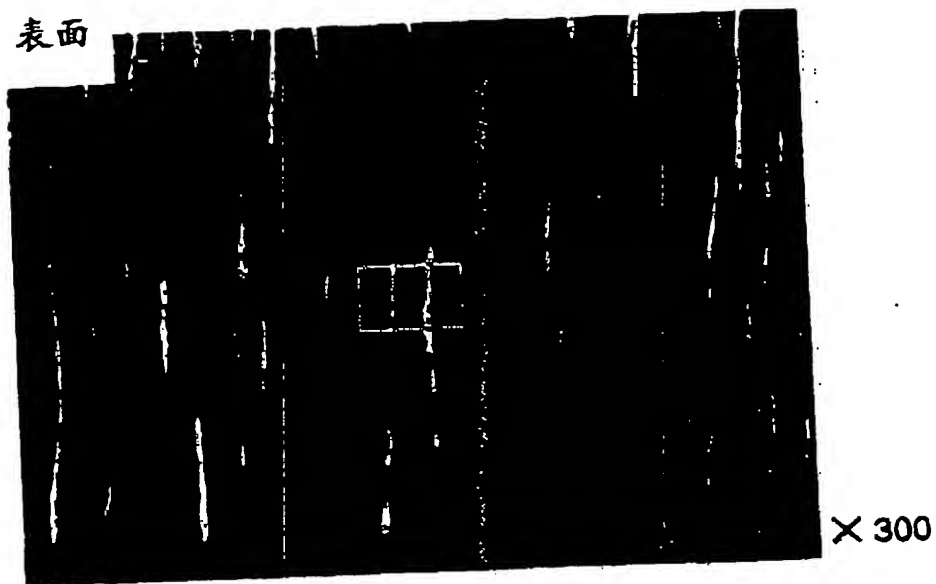


图 2



↓ 放大

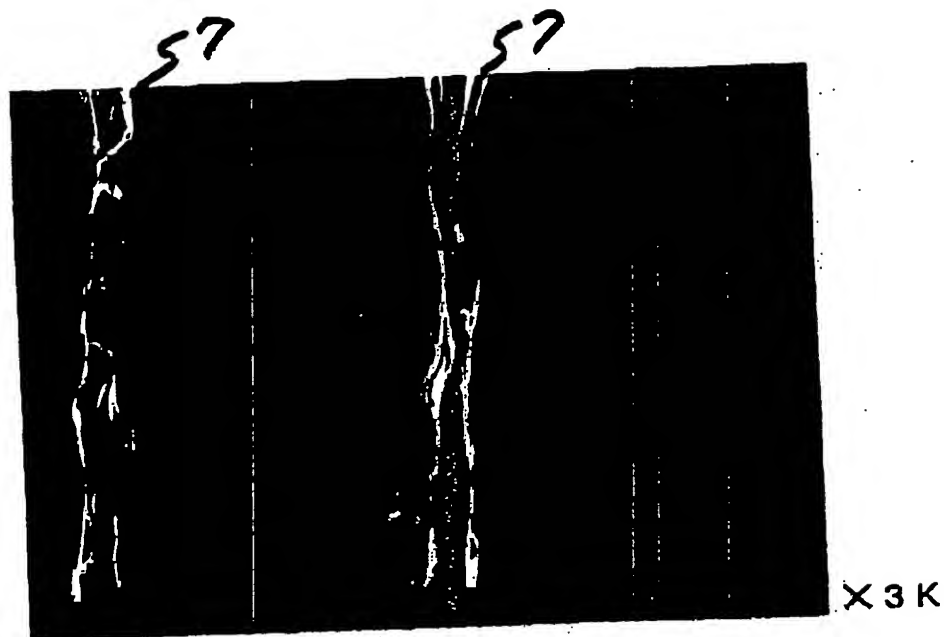
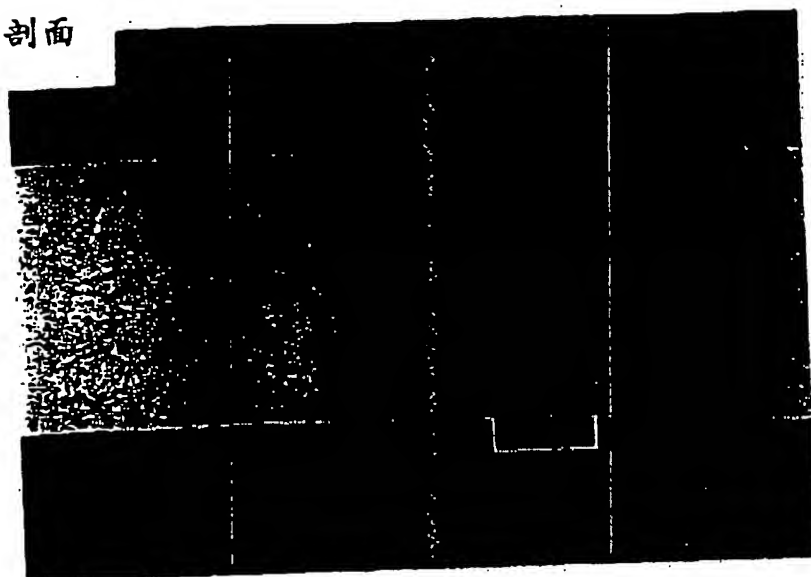


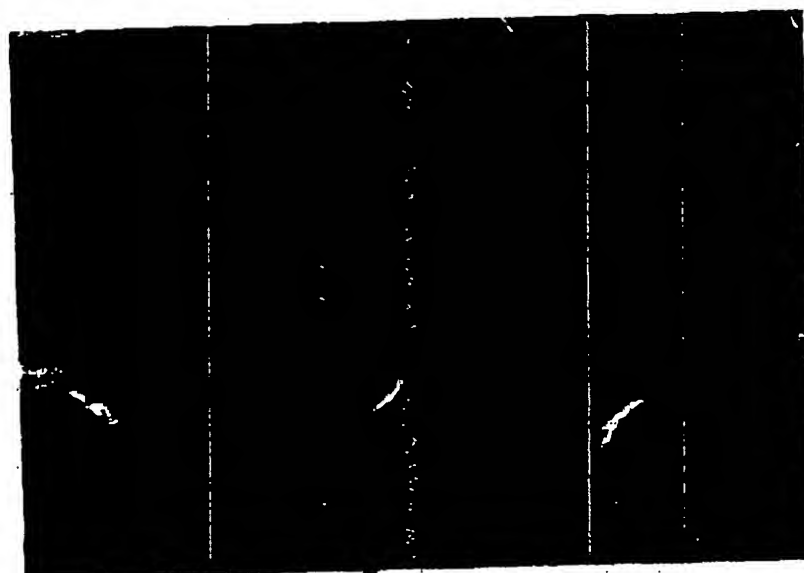
图 3

剖面



X 200

↓ 放大



X 10 K

图 4

99-04-05

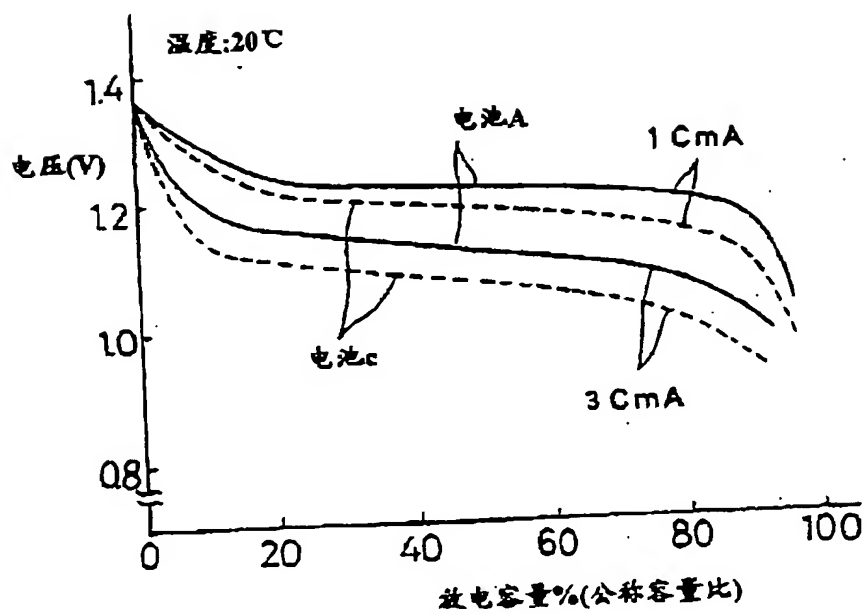


图 5

04-04-05

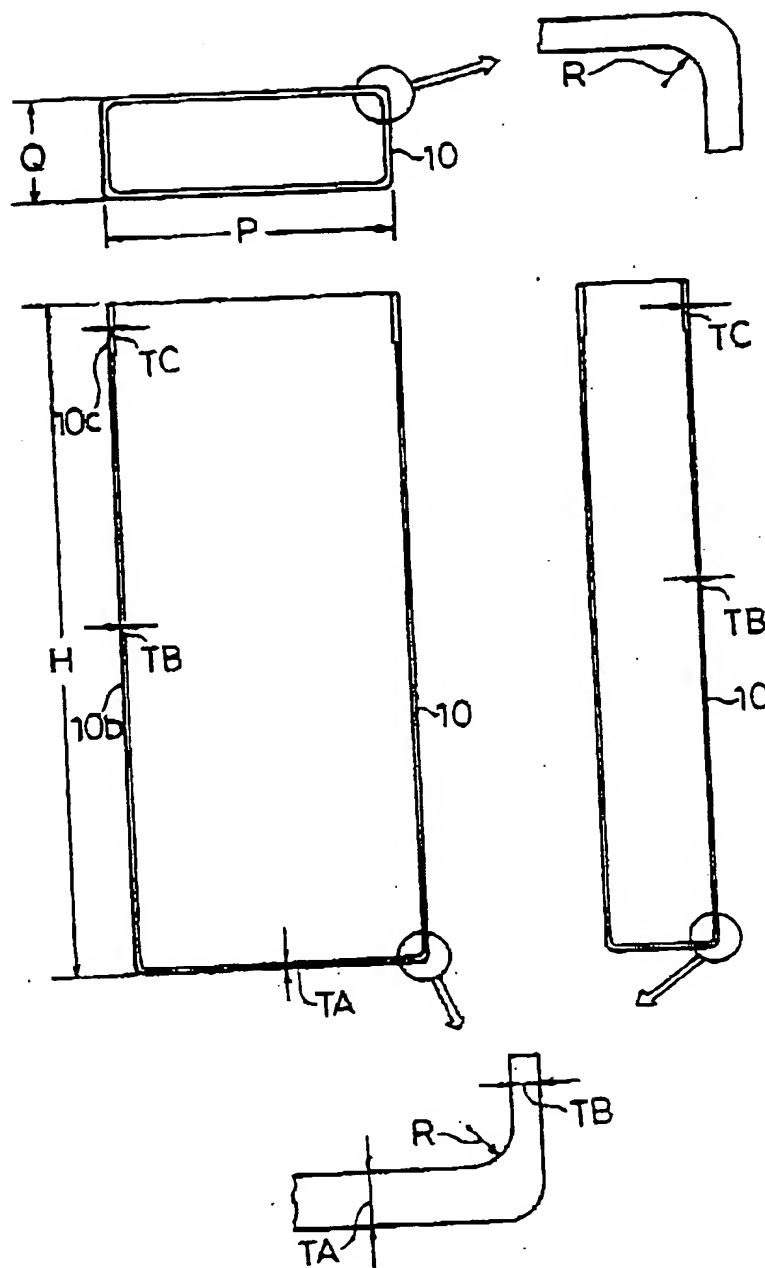


图 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.